

54066

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/045290 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90 // (A01N 43/90, 43:50) (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012770 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 2003 (14.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 53 590.6 15. November 2002 (15.11.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffing 22c, 68782 Brühl (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

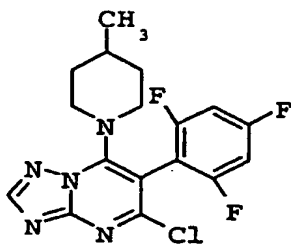
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

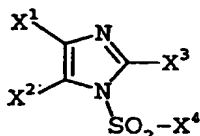
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON IMIDAZOLE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON IMIDAZOLDERIVATEN



(I)



(II)

(57) Abstract: Disclosed are fungicidal mixtures containing a synergistically effective amount of A) a triazolopyrimidine of formula I, and B) imidazole derivatives of formula II, wherein X¹ and X² represent halogen and phenyl which can be substituted by halogen or alkyl, or X¹ and X² form a difluoromethylenedioxyphenyl group along with the bridging C=C double bond, X³ represents cyano or halogen, and X⁴ represents dialkylamino or isoxazol-4-yl that can carry two alkyl radicals. The invention also relates to methods for controlling destructive fungi by means of mixtures of compounds I and II, agents containing said mixtures, and the use of compounds I and II for producing such mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen auf der Basis von Imidazolderivaten Zusammenfassung Fungizide Mischungen, enthaltend A) das Triazolopyrimidin der Formel I, (Formel I) und B) Imidazolderivate der Formel II (Formel II) in der X¹ und X² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder X¹ und X² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden; X³ Cyano oder Halogen, und X⁴ Dialkylamino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei Alkylreste tragen kann, bedeuten, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung

von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

WO 2004/045290 A1

Fungizide Mischungen auf der Basis von Imidazolderivaten

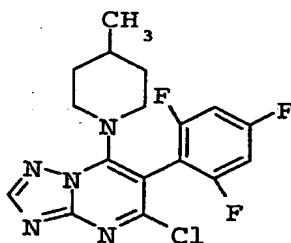
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) das Triazolopyrimidin der Formel I,

10

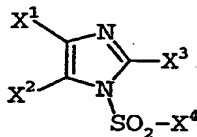


I

15

B) Imidazolderivate der Formel II

20



II

25 in der X¹ und X² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder

X¹ und X² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden;

30

X³ Cyano oder Halogen, und

X⁴ Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann, bedeuten,

35

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindung der Formel I, 5-Chlor-7-(4-methyl-pipiridin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

45

2

Mischungen von Triazolopyrimidinen der Formel I mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6,268,371 bekannt.

Ebenfalls bekannt sind die Imidazolderivate der Formel II, ihre
5 Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze (EP-A 298 196, WO 97/06171).

Mischungen von Imidazolderivaten der Formel II mit anderen Wirkstoffen sind aus WO 98/48628 und WO 00/30440 bekannt.

10

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen üblicherweise Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungs-
15 mechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere besonders wirksame Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und
20 insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

Im Hinblick auf ein effektives Resistenzmanagement und eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II lagen der vorliegenden
25 Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es
30 wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

35

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten und falschen Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

40

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen die Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel II als aktive Komponenten.

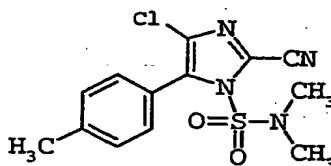
45

3

Verbindungen der Formel II sind bevorzugt, in der X¹ Halogen, insbesondere Chlor bedeutet und X² für Toly1, insbesondere p-Toly1 steht.

5 Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X⁴ Dimethylamino bedeutet.

Daneben ist die Verbindung der Formel IIa (common name: cyazofamid) besonders bevorzugt. Sie ist aus EP-A 298 196 be-
10 kannt.



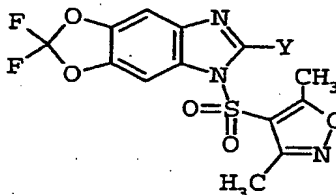
IIa

15

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X¹ und X² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Di-
20 fluormethylendioxyphenylgruppe bilden.

Daneben sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, in denen X⁴ 3,5-Dimethylisoxazol-4-yl bedeutet.

25 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IIb, in der Y Halogen bedeutet.



IIb

30

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt
35 sind Verbindungen der Formel IIb, in denen Y für Brom (IIb-1) oder Chlor (IIb-2) steht.

Zur Verwendung in Mischungen mit dem Triazolopyrimidin der Formel I ist Verbindung IIa bevorzugt.

40

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

45

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- 5 Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-
säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-
10 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoff-
atomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste
wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen
tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen
oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
15 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie
Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste
tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten
tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosali-
zylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

- 20 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der
ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen,
Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe,
vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Haupt-
25 gruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die
Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukom-
menden Wertigkeiten vorliegen.

- Das Mengenverhältnis der Verbindungen I und II kann in weiten Be-
30 reichen variiert werden; vorzugsweise werden die Wirkstoffe in
einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 50:1 bis 1:50, bevorzugt
20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die
35 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe ge-
gen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinn-
tiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregu-
lierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

- 40 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbin-
dungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt,
zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites
Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der
Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deutero-
45 myceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher
auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

5

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-
5 pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an
10 Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* an Äpfeln, *Bipolaris*- und *Drechs-*
15 *lera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Mycosphaerella*-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln
20 und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar,
25 beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Aus-
30 wirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 2 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis
35 1,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,75 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 10 g/ha bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

40

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 g/ha.

45

6

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

- 5 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem
- 10 Auflaufen der Pflanzen.

- Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Gra-
- 15 nulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B.
- 20 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- 25 Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide,
- 30 Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Ton-
- 35 erden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- 40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate,
- 45 Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des

- Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether,
- 5 Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpoly-glykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.
- 10 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs,
- 15 aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder
- 20 Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 25 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde,
- 30 Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulose-
- 35 pulver und andere feste Trägerstoffe.

- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%,
- 40 vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

8

1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

5 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

10 B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

15

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

30 E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

40 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung
45 des Wirkstoffs.

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle 5 vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

10 H) Stäube (DP)

5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

15

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die 20 Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J) ULV- Lösungen (UL)

25 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen 30 oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen 35 richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pa- 40 sten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert 45 werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder

10

Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

20 Anwendungsbeispiele

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

25 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

40 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

45 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

11

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

5

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - \frac{x \cdot y}{100}$$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

10

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b.

15

Beispiel 1 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

30

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Versuch Nr.	Wirkstoff	Konzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	(88 % Befall)	0
2	I	7,5 3,75	32 9
3	IIa (Cyazofamid)	6 3	83 72
4	IIb-1	6 3 0,75 0,375	9 9 0 0

45

12

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

Versuch Nr.	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	I + IIa 7,5 + 6 ppm 1,25 : 1	100	88
10	I + IIa 3,75 + 3 ppm 1,25 : 1	97	74
10	I + IIa 3,75 + 6 ppm 1 : 1,6	97	85
15	I + IIb-1 7,5 + 0,75 ppm 10 : 1	66	32
15	I + IIb-1 3,75 + 0,375 ppm 10 : 1	32	9
20	I + IIb-1 7,5 + 6 ppm 1,25 : 1	77	38
20	I + IIb-1 3,75 + 3 ppm 1,25 : 1	66	17
25	I + IIb-1 3,75 + 6 ppm 1 : 1,6	55	17

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

30 Beispiel 2: Wirksamkeit gegen die Krautfäule an Tomaten verursacht durch *Phytophthora infestans*

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer kalten wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Phytophthora infestans* mit einer Dichte von $0,25 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer Wasserdampf gesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 18 und 20°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

Tabelle C - Einzelwirkstoffe

	Versuch Nr.	Wirkstoff	Konzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	13	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
10	14	I	30	33
			15	0
			7,5	0
			3,75	0
15	15	IIa (Cyazofamid)	6	89
			3	78
			1,5	67
			0,75	56
15	16	IIb-1	6	83
			3	44
			0,75	0
			0,375	0

Tabelle D - erfindungsgemäße Kombinationen

Tabelle 2 Grundungemise Kombinationen				
	Versuch Nr.	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
20				
25	17	I + IIa 30 + 3 ppm 10 : 1	99	85
	18	I + IIa 15 + 1,5 ppm 10 : 1	94	67
30	19	I + IIa 3,75 + 3 ppm 1,25 : 1	99	78
	20	I + IIa 3,75 + 6 ppm 1 : 1,6	100	89
35	21	I + IIb-1 7,5 + 0,75 ppm 10 : 1	44	0
	22	I + IIb-1 3,75 + 0,375 ppm 10 : 1	56	0
40	23	I + IIb-1 3,75 + 3 ppm 1,25 : 1	61	44
	24	I + IIb-1 3,75 + 6 ppm 1 : 1,6	94	83
45				

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

14

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

5

10

15

20

25

30

35

40

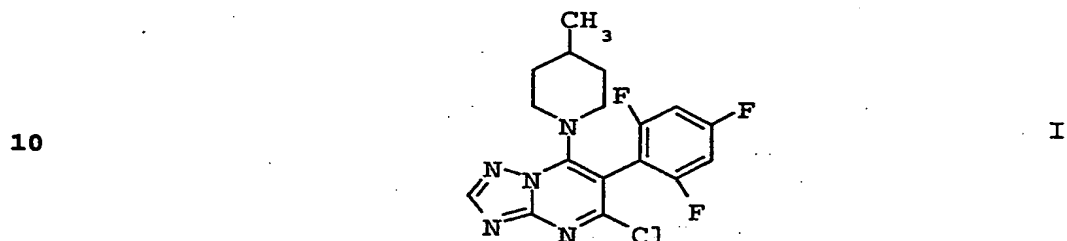
45

15

Patentansprüche:

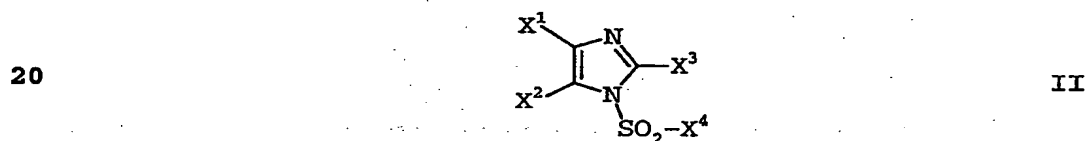
1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5 A) das Triazolopyrimidin der Formel I,



15 und

B) Imidazolderivate der Formel II



25 in der X¹ und X² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder

X¹ und X² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden;

30 X³ Cyano oder Halogen, und

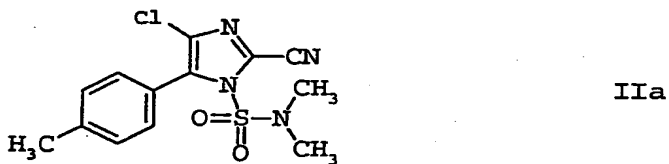
X⁴ Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann, bedeuten,

35

in einer synergistisch wirksamen Menge.

40 2. Fungizide Mischungen nach den Anspruch 1, enthaltend als Imidazolderivat die Verbindung IIa.

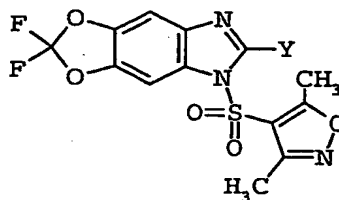
45



16

3. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Imidazolderivat eine Verbindung der Formel IIb,

5



IIb

10 in der Y für Halogen steht.

4. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des Triazolopyrimidins I zu den Imidazolderivaten der Formel II 50:1 bis 1:50 beträgt.

15

5. Fungizide Mittel, enthaltend die fungiziden Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
6. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit dem Triazolopyrimidin der Formel I gemäß Anspruch 1 und Imidazolderivaten der Formel II gemäß Anspruche 1 oder den Mitteln gemäß Anspruch 5 behandelt.

25

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Triazolopyrimidin der Formel I gemäß Anspruch 1 und Imidazolderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Triazolopyrimidin der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

35

9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imidazolderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 5 g/ha bis 500 g/ha aufwendet.

40

10. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

45

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/12770

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N43/90 //(A01N43/90,43:50)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BIOSIS, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 49435 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA ()) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Ansprüche 1,2	
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	
A	WO 98 46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/12770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0249435	A	27-06-2002	AU	1610502 A	01-07-2002
			CA	2431417 A1	27-06-2002
			CZ	20031661 A3	17-09-2003
			WO	0249435 A1	27-06-2002
			EP	1345493 A1	24-09-2003
			HU	0302212 A2	28-10-2003
			SK	7632003 A3	04-11-2003
EP 0988790	A	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
			DE	69908052 D1	26-06-2003
			DE	69908052 T2	27-11-2003
			DK	988790 T3	22-09-2003
			EP	0988790 A1	29-03-2000
			PT	988790 T	31-10-2003
			SI	988790 T1	31-10-2003
WO 9846607	A	22-10-1998	AT	202779 T	15-07-2001
			AU	6576898 A	11-11-1998
			DE	69801048 D1	09-08-2001
			DE	69801048 T2	14-03-2002
			DK	975634 T3	24-09-2001
			EP	0975634 A1	02-02-2000
			ES	2160408 T3	01-11-2001
			GR	3036714 T3	31-12-2001
			PT	975634 T	28-12-2001
			WO	9846607 A1	22-10-1998
			ZA	9803055 A	11-10-1999